

T.C.
HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÜZÜM, DUT VE KEÇİBOYNUZU PEKMEZLERİNİN
5-HİDROKSİMETİLFURFURAL VE BAZI MİNERAL İÇERİKLERİNİN
BELİRLENMESİ

Dyt. Mehmet Yiğit

Beslenme Bilimleri Programı
YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANKARA

2016

T.C.
HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÜZÜM, DUT VE KEÇİBOYNUZU PEKMEZLERİNİN
5-HİDROKSİMETİLFURFURAL VE BAZI MİNERAL İÇERİKLERİNİN
BELİRLENMESİ

Dyt. Mehmet YİĞİT

Beslenme Bilimleri Programı
YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Neslişah RAKICIOĞLU

ANKARA

2016

Anabilim Dalı :Beslenme ve Diyetetik
 Program :Beslenme Bilimleri
 Tez Başlığı :Üzüm, Dut ve Keçiboynuzu Pekmezlerinin
 5-Hidroksimetilfurfural ve Bazı Mineral İçeriklerinin
 Belirlenmesi
 Öğrenci Adı-Soyadı :Mehmet YİĞİT
 Savunma Sınavı Tarihi :11.01.2016

Bu çalışma jürimiz tarafından yüksek lisans/doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı ve Tez Danışmanı : Prof.Dr. Neslişah RAKICIOĞLU

(Hacettepe Üniversitesi)

Üye:

Doç.Dr. Gülhan SAMUR

(Hacettepe Üniversitesi)

Üye:

Doç. Dr. Aylin AYAZ

(Hacettepe Üniversitesi)

Üye:

Doç.Dr. Nurcan YABANCI

AYHAN

(Ankara Üniversitesi)

Üye:

Yrd.Doç. Dr. Derya DİKMEN

(Hacettepe Üniversitesi)

ONAY

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri tarafından uygun görülmüş ve Sağlık Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu kararıyla kabul edilmiştir.



Prof.Dr. Ersin FADILLIOĞLU

Müdür Y.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam süresince değerli önerileri ile bana rehberlik eden, vaktini ve emeğini esirgemeyen değerli hocam sayın Prof.Dr.Neslişah RAKICIOĞLU'na, çabası ve tecrübesiyle laboratuvar çalışmalarında yanımda olan sayın Öğr.Gör.Atila GÜLEÇ'e, karşılaştığım sorunlara pratik ve hızlı çözümler üreten meslektaşım sayın Araş.Gör.Ayşegül AKSAN'a, desteklerini her zaman arkamda hissettiğim aileme, desteğini ve sevgisini her zaman hissettiren hayat arkadaşım, biricik eşim Esme YİĞİT'e ve hayatımızın neşesi, oğlumuz Salih Emir YİĞİT'e,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Araş.Gör. Mehmet YİĞİT

ÖZET

Yiğit, M. Üzüm, Dut ve Keçiboynuzu Pekmezlerinin 5-Hidroksimetilfurfural ve Bazı Mineral İçeriklerinin Belirlenmesi. Hacettepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Diyetetik Programı Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 2016. Pekmezin içerdiği karbonhidrat, mineral ve 5-Hidroksimetilfurfural (HMF) miktarı üretildiği meyvenin çeşidine, işleme tekniğine ve üretildikten sonraki saklama koşullarına bağlı olarak değişebilmektedir. Bu çalışmada Ankara'daki marketlerde ambalajlı olarak satılan üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezlerinden alınan örneklerde HMF, glikoz, fruktoz ve bazı mineral içerikleri analizi yapılması amaçlanmıştır. Analiz için on farklı markaya ait, farklı seriden olmak koşuluyla üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezi örneklerinden 3'er adet olmak üzere, toplamda 90 adet, 2015 yılında üretilmiş sıvı pekmez örnekleri kullanılmıştır. Markası ve türü aynı, seri numarası farklı 3 pekmezden 150'şer gram tartılarak karışması sağlanmıştır ve analiz edilecek 30 pekmez örneği elde edilmiştir. Glikoz, fruktoz ve HMF analizi Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (HPLC) cihazı kullanılarak, mineral analizleri ise Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer (ICP-MS) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezlerinin kilogramındaki HMF içerikleri sırasıyla 17.5 ± 10.7 mg, 57.6 ± 26.1 mg, 24.2 ± 19.0 mg olarak bulunmuştur. Üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezlerinin 100 gramındaki glikoz içerikleri sırasıyla 31.6 ± 1.7 g, 29.9 ± 1.3 g, 19.9 ± 0.84 g; fruktoz içerikleri sırasıyla 28.4 ± 1.52 g, 26.9 ± 1.17 g, 19.7 ± 0.96 g olarak bulunmuştur. Yine üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezlerinin kilogramındaki mineral içeriği demir için sırasıyla 28.7 ± 5.6 mg, 46 ± 12.8 mg, 20.9 ± 5.8 mg; potasyum için sırasıyla 6350 ± 2405 mg, 8297 ± 2722 mg, 11271 ± 3033 mg; kalsiyum için sırasıyla 803 ± 398 mg, 1347 ± 773 mg, 861 ± 259 mg; sodyum için sırasıyla 2597 ± 720 mg, 2188 ± 785 mg, 1026 ± 922 mg; fosfor için sırasıyla 41.9 ± 26.9 mg, 327 ± 189.3 mg, 577 ± 237.4 mg'dır. Dut pekmezi örneklerinin HMF içeriği ortalamasının üzüm ve keçiboynuzu pekmezlerinden yüksek olduğu belirlenmiştir ($p < 0.05$). Tüm pekmez türlerinin HMF içerikleri ortalamaları Türk Gıda Kodeksi Üzüm Pekmezi Tebliği'nde, sıvı pekmezler için belirtilen üst sınır olan 75 mg/kg'ın altındadır. Üzüm pekmezi örneklerinin glikoz ve fruktoz içeriği diğer pekmez örneklerine göre anlamlı ölçüde yüksek olduğu saptanmıştır ($p < 0.05$). Dut pekmezinin demir içeriği, keçiboynuzu pekmezinin potasyum ve fosfor içeriği, diğer örneklerle göre yüksek bulunmuştur ($p < 0.05$). Keçiboynuzu pekmezlerinin sodyum içeriği diğer örneklerden daha düşük olduğu saptanmıştır. ($p < 0.05$). Çalışmanın sonucunda ambalajlı pekmez türlerinin mineraller açısından zengin olduğu, HMF içeriklerinin ise 75 mg/kg'ın bulunduğu saptanmıştır.

Anahtar kelimeler: Pekmez, 5-Hidroksimetilfurfural, Mineral, Glikoz, Fruktoz

ABSTRACT

Yiğit, M. Determination of 5-Hydroxymethylfurfural and Some Mineral Contents of Grape, Mulberry and Carob Bean Molasses. Hacettepe University Graduate School of Health Sciences MSc Thesis in Dietetics Programme, Ankara, 2016.

Carbohydrate, mineral and 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) content of molasses can be variable depending fruit type, process method, storage time and condition. This study was aimed to determine HMF, glucose, fructose and some mineral contents of samples taken from grape, mulberry and carob bean molasses on sale with labelled packages in supermarkets in Ankara. Grape, mulberry and carob bean molasses were produced by 10 different brand in 2015. Ninety samples were collected, 3 for each type of liquid molasses with different serial numbers on it. Three samples, with same brand and type but with different serial number, were putted and mixed on glass bottle 150 g for each sample, thereby 30 samples were obtained for analysis. HPLC system was used for HMF, glucose and fructose analysis. ICP-MS system was used for mineral analysis. HMF contents of grape, mulberry and carob bean samples were found 17.5 ± 10.7 mg, 57.6 ± 26.1 mg, 24.2 ± 19.0 mg in kilogram respectively. Glucose contents of grape, mulberry and carob bean samples were found 31.6 ± 1.7 g, 29.9 ± 1.3 g, 19.9 ± 0.84 g in 100 gram respectively. Fructose contents of grape, mulberry and carob bean samples were found 28.4 ± 1.52 g, 26.9 ± 1.17 g, 19.7 ± 0.96 g in 100 gram respectively. Iron contents of grape, mulberry and carob bean samples were found 28.7 ± 5.6 mg, 46 ± 12.8 mg, 20.9 ± 5.8 mg in kilogram respectively. Potassium contents of grape, mulberry and carob bean samples were found 6350 ± 2405 mg, 8297 ± 2722 mg, 11271 ± 3033 mg in kilogram respectively. Sodium contents of grape, mulberry and carob bean samples were found 2597 ± 720 mg, 2188 ± 785 mg, 1026 ± 922 mg in kilogram respectively. The mean HMF content of mulberry molasses was significantly higher than grape and carob bean molasses ($p < 0.05$). The mean HMF contents of all molasses samples was below 75 mg/kg of grape molasses Turkish Food Codex Grape Molasses Communique. Glucose and fructose content of grape molasses was significantly higher than others ($p < 0.05$). Iron content of mulberry molasses was significantly higher than others ($p < 0.05$). Potassium and phosphorus contents of carob bean molasses were significantly higher than others ($p < 0.05$). Sodium content of carob bean molasses was significantly lower than others ($p < 0.05$). In conclusion, labelled molasses types have high glucose, fructose and mineral content and below 75 mg/kg of HMF content.

Keywords: Molasses, 5-Hydroxymethylfurfural, Mineral, Glucose, Fructose

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ONAY SAYFASI	iii
TEŞEKKÜR	iv
ÖZET VE ANAHTAR SÖZCÜKLER	v
ABSTRACT AND KEYWORDS	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Kuramsal Yaklaşım	1
1.2. Amaç ve Hipotez	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Pekmez	3
2.1.1. Üzüm Pekmezi	5
2.1.2. Dut Pekmezi	7
2.1.3. Keçiboynuzu Pekmezi	8
2.2. Hidroksimetilfurfural	9
2.2.1. Hidroksimetilfurfural Oluşumu	10
2.2.2. Hidroksimetilfurfuralın Sağlık Üzerine Etkileri	11
2.3. Pekmezin Mineral İçeriği	11
3. MATERYAL VE YÖNTEM	13
3.1. Materyal	13
3.1.1. Pekmez Örnekleri	13
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	13
3.1.3. Standart ve Kimyasal Maddeler	13
3.2. Yöntem	13
3.2.1. Hidroksimetilfurfural Tayini	13
3.2.2. Glikoz ve Fruktöz Tayini	13

3.2.3. Mineral Tayini	14
3.2.4. Ph Tayini	14
3.2.5. Su Aktivitesi Tayini	14
3.2.6. İstatistiksel Değerlendirme	14
4. BULGULAR	15
4.1. Hidroksimetilfurfural, Glikoz, Fruktoz, pH, Su aktivitesi İçerikleri	13
4.2. Mineral İçerikleri	16
5. TARTIŞMA	19
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	23
7. KAYNAKLAR	26
8. EKLER	
Ek 1: HMF Tayin Yöntemi	
Ek 2: Glikoz ve Fruktoz Tayin Yöntemi	
Ek 3: Tablolar	

SİMGELER VE KISALTMALAR

AUFS	Absorbance units full scale
A _w	Su aktivitesi
Ca	Kalsiyum
Cu	Bakır
dk	Dakika
Fe	Demir
g	Gram
HMF	5-Hidroksimetilfurfural
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografi
ICP-MS	Inductively coupled plasma – mass spectrometer
IHC	International Honey Commission
K	Potasyum
kg	Kilogram
Mg	Magnezyum
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
µg	Mikrogram
µL	Mikrolitre
Na	Sodyum
nm	Nanometre
P	Fosfor
ppm	Parts per million
SD	Standart sapma
Zn	Çinko

TABLOLAR

	Sayfa
2.1. Farklı meyve pekmezlerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri	3
2.2. Türk Gıda Kodeksi Üzüm Pekmezi Tebliği	4
2.3. Üzüm pekmezinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri	6
2.4. Dut pekmezinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri	7
2.5. Keçiboynuzu pekmezinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri	9
2.6. Çeşitli besinlerin HMF içerikleri	10
2.7. Farklı meyve pekmezlerinin bazı mineral içerikleri	12
4.1. Üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezlerinin 5-Hidroksimetilfurfural, pH, su aktivitesi, glikoz ve fruktoz miktarları	16
4.2. Üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezlerinin mineral içerikleri	17
4.3. Pekmez türlerinin HMF içeriklerinin pH, su aktivitesi ve invert şeker miktarları korelasyon değerleri	18
8.1. Üzüm pekmezi örneklerinin analiz edilen HMF, glikoz, fruktoz, pH, su aktivitesi, miktarları	35
8.2. Dut pekmezi örneklerinin analiz edilen HMF, pH, su aktivitesi, glikoz ve fruktoz miktarları	35
8.3. Keçiboynuzu pekmezi örneklerinin analiz edilen HMF, pH, su aktivitesi, glikoz ve fruktoz miktarları	36
8.4. Üzüm pekmezi örneklerinin analiz edilen mineral miktarları	36
8.5. Dut pekmezi örneklerinin analiz edilen mineral miktarları	37
8.6. Keçiboynuzu pekmezi örneklerinin analiz edilen mineral miktarları	37

1. GİRİŞ

1.1. Kuramsal Yaklaşım

Pekmez, karbonhidrat, mineraller ve organik asitler bakımından zengin bir besindir (1). Taze veya kurutulmuş üzüm, dut, incir, keçiboynuzu, elma, erik, karpuz ve şeker kamışı gibi meyvelerden pekmez üretilmesi ülkemize özgü bir değerlendirme şeklidir. Her pekmez çeşidi üretildiği meyvenin ismiyle belirtilir (2). Pekmezin içeriği üretildiği meyvenin çeşidine, işleme tekniğine ve üretildikten sonraki saklama koşullarına bağlı olarak değişebilmektedir (1).

Pekmez enerji içeriğini bileşimindeki glikoz ve fruktoz formundaki karbonhidratlardan alır. Bu monosakkaritlerin vücutta sindirimi ve kana geçmesi kolay ve hızlı olur. Ayrıca az miktarda da olsa protein, fenolik bileşikler ve flavanoid içeriğinin sağlığa olumlu etkileri bulunmaktadır (3).

Bu faydalı özelliklerinin yanında pekmezin üretim sürecinde, 5-hidroksimetilfurfural (HMF) gibi toksik bileşenler oluşmaktadır. Yüksek konsantrasyonda HMF'nin üst solunum yolları, cilt ve mukoz membran üzerinde sitotoksik etkileri olduğu bildirilmiştir (4).

Yapılan çeşitli çalışmalara göre pekmezlerin karbonhidrat, mineral ve HMF içerikleri üretildikleri meyve çeşidine göre değişiklik göstermektedir. Bunun yanında üretim yöntemi de pekmezin HMF içeriğinin geniş sınırlar içerisinde yer almasına neden olmaktadır (2).

1.2. Amaç ve Hipotez

Pekmezlerin HMF, glikoz-fruktoz ve mineral içerikleri üretildikleri meyve çeşidine bağlı olarak değişmektedir. Buna ek olarak HMF içeriği üretimin geleneksel veya vakum yöntemiyle yapılmış olmasına bağlı olarak da değişmektedir. Etiketli ürün olarak marketlerde satılan pekmezler genel olarak vakum yöntemi ile üretilmiş olmalarına karşın, çok azında üretim tekniği belirtilmektedir. Bu çalışmanın amacı, Ankara'daki marketlerde markalı ve ambalajlı olarak satılan üzüm, dut ve

keçiboynuzu pekmezlerinden alınan örneklerde HMF, glikoz-fruktoz ve bazı mineral içeriklerinin belirlenmesidir.

Bu çalışma aşağıdaki hipotezlere dayanarak planlanmıştır:

1. Üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezlerinin HMF, glikoz ve fruktoz içerikleri farklıdır.
2. Pekmez türlerinin HMF içerikleri glikoz, fruktoz, pH ve su aktivitesi miktarlarıyla ilişkilidir.
3. Pekmez türlerinin demir, bakır, çinko, potasyum, kalsiyum, sodyum, magnezyum ve fosfor içerikleri farklıdır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Pekmez

Pekmez, meyve sularının şeker ve diğer gıda katkı maddeleri ilave edilmeden, kaynatılarak konsantre edilen ve raf ömrü uzun bir konsantre üründür (5). Pekmez, şeker miktarı yüksek olan üzüm, dut, keçiboynuzu, erik, elma gibi meyvelerden üretilen geleneksel besinlerimizdendir. Pekmez üretimi, çabuk bozulabilen taze meyvelerin işlenerek dayanıklı bir hale dönüştürülmesi esasına dayanmaktadır (6). Pekmez çeşitleri üretildikleri meyvenin ismiyle belirtilmektedir. Pekmez genellikle kahvaltıda doğrudan veya tahin ile karıştırılarak tüketilmektedir (7). Pekmezin bileşimi ve üretim şartları üretildikleri meyveye göre değişebilmektedir (8). Yüksek miktarda şeker, mineral ve organik asit içermesi nedeniyle insan beslenmesinde önemli bir besindir (5). Üzüm ve dut pekmezindeki şekerin tamamına yakını, diğer pekmez türlerinin ise çoğu monosakkaritler olduğundan sindirim sisteminde kolaylıkla emilebilmektedir (6,9). Pekmezler vücutta kullanılabilirliği daha yüksek olan (+2) değerli demir içermesi açısından önemlidir. Bunun yanında sağlık için önemi olan kalsiyum, potasyum ve magnezyum minerallerini de yüksek miktarda içermektedir (10,11). Pekmez türlerinin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlendiği çalışmaların sonuçları Tablo 2.1’de gösterilmiştir (2,12,13).

Tablo 2.1. Farklı meyve pekmezlerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.

	HMF (mg/kg)	pH	İnvert şeker (%)	Glikoz (%)	Fruktoz (%)
Üzüm (Şimşek, 2002)	21.10	5.26	64.13	32.38	31.75
Üzüm (Üstün, 1997)	56.36	4.67	42.20		
Dut (Şimşek, 2002)	19.10	5.49	55.41	23.66	31.75
Keçiboynuzu (Şimşek, 2002)	5.30	5.35	22.81	11.98	10.83
Keçiboynuzu (Tetik, 2010)	1.53	5.18	17.05		
İncir (Şimşek, 2002)	30.70	4.78	54.45	26.66	27.79

Ülkemizde pekmez üretimi, çok eski tarihlere uzanmakla birlikte geleneksel üretim tekniği çok fazla değişmemiş, endüstriyel ölçekte üretim dahi son yıllara kadar “açık kazan yöntemi” ile yapılmaya devam etmiştir (10). Açık kazan yönteminin en önemli sorunu yüksek sıcaklıkta kaynatma sonucunda yüksek miktarda 5-Hidroksimetilfurfural (HMF) oluşumudur. Vakum ve açık kazan yöntemi ile üretilmiş pekmezlerin incelendiği bir çalışmada; vakum kazan yöntemi ile üretilen pekmezin HMF içeriği 35.25 mg/kg iken, açık kazan yöntemi ile üretilen pekmezin HMF içeriği 681.4 mg/kg olarak bildirilmiştir (14). Türk Gıda Kodeksi Üzüm Pekmezi Tebliği ile sıvı ve katı üzüm pekmezlerinin izin verilen HMF içerikleri belirlenmiştir (Tablo 2.2) (15).

Tablo 2.2. Türk Gıda Kodeksi Üzüm Pekmezi Tebliği.

		Sıvı Pekmez	Katı Pekmez
Suda çözünür kuru madde (Brix °)(en az, %)		68	80
Hidroksimetil furfural (HMF)(en çok, mg/kg)		75	100
Toplam Kül (en çok, %)		2.5	3
pH	tatlı pekmez için	≤5.0 – 6.0	≤5.0 – 6.0
	ekşi pekmez için	3.5 – 5.0>	3.5 – 5.0 >
Sakaroz (en çok, %)		1	1
Fruktoz/Glukoz oranı		0.9 – 1.1	0.9 – 1.1
Ticari Glukoz		Bulunmamalı	Bulunmamalı
C13 (‰) binde		-23.5’ten daha negatif olmalı	-23.5’ten daha negatif olmalı
Organik Asitler	Fümarik asit	Bulunmamalı	Bulunmamalı
	Okzalik asit	Bulunmamalı	Bulunmamalı
	İzobütirik asit	Bulunmamalı	Bulunmamalı

Yüksek sıcaklıkta kaynatmanın bir sonucu da pekmezin renginin daha fazla esmerleşmesidir. Pekmezin HMF içeriğindeki artış ile rengin koyulaşması arasında istatistiksel anlamlı pozitif bir ilişki olduğu bildirilmiştir ($p<0.01$) (16). Meyvelerin

içerisindeki mineraller suda farklı şekilde çözünmektedir. Fosfor ve kalsiyum içeriğinin çoğu posada kalmaktadır. Presleme sırasında uygulanan basınç arttıkça şıraya geçen mineral madde miktarı da artmaktadır. Bu miktar kuru meyvelerin ekstraksiyonu ile elde edilen şıralarda daha da artmaktadır (12).

2.1.1. Üzüm Pekmezi

İçerisinde yüksek miktarda şeker içeren birçok meyveden pekmez üretilmekle birlikte en yaygın kullanılan meyve, üzümdür. Türkiye’de 2014 yılında 4.175.356 ton üzüm üretilmiştir (17). Türk Gıda Kodeksi Üzüm Pekmezi Tebliği’ne göre üzüm pekmezi; fermente olmamış taze veya kuru üzüm ekstraktının uygun yöntemlerle asitliğini azaltıp durultulmasından sonra, tekniğine uygun olarak vakum altında veya açıkta koyulaştırılması ile elde edilen kıvamlı üründür (15). Üzüm pekmezinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.3’te gösterilmiştir (2,12). Ülkemizde üzüm pekmezi genel olarak klasik, modern ve beyaz katı pekmez olarak üç farklı yöntemle üretilmektedir (10). Ticari işletmelerde üzüm pekmezi üretimi taze ve kuru üzümden yapılabilir. Kuru üzümler nemlendirme işleminin ardından kıyılarak katı sıvı oranı 1:3 olacak şekilde özütleme işlemi uygulanır. Taze üzümler ise yıkanır, saplarından ayrılır ve preslenerek şıra elde edilir. Şıranın renginin kararmaması için 50 ppm kükürt dioksit (SO_2) eklenebilir. Kaba maddeleri ayırmak amacıyla şıra separatörden geçirilir. Separasyon işleminden sonra asitliği gidermek için pekmez toprağı veya kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) ilave edilir (18). Kullanılan toprak miktarı; toprağın kalsiyum karbonat içeriğine göre 100 kg üzüm şırası için 0.1-1.0 kg arasında değişebilmektedir. 100 kg şıranın asitliğini %0.1 düzeyinde azaltmak için 66 g kalsiyum karbonat yeterli olmaktadır (10). Mayalanmayı engellemek ve durultmayı hızlandırmak için şıra, 70 °C’ye kadar ısıtılır (19). Durultmanın ardından şıra süzülerek berrak şıra elde edilmiş olur. Pişirme işlemi modern işletmelerde vakum altında 67-70 °C’de yapılmaktadır. Böylece yanma daha az olduğundan karamelizasyon ve HMF oluşumu düşük düzeyde

olmaktadır (10). Şıranın asitliğinin giderilmesi amacıyla eklenen pekmez toprağının pekmezin kalsiyum içeriğini arttırdığı bildirilmiştir (20).

Tablo 2.3. Üzüm pekmezinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Üzüm Pekmezinin Bileşimi	
Toplam kuru madde (%)	77.12
Çözünür kuru madde (%)	74.32
pH	5.26
Titrasyon asitliği (%)	0.74
Protein (%)	0.92
HMF (mg/kg)	21.10
Toplam şeker (%)	64.13
İnvert şeker (%)	64.13
Sakaroz (%)	-
Mineraller (mg/100g)	
Potasyum	929
Fosfor	78
Magnezyum	73
Kalsiyum	132
Sodyum	33
Demir	1.45
Bakır	0.39
Çinko	0.12
Manganez	0.62

2.1.2. Dut Pekmezi

Ülkemizde 2014 yılında 62.879 ton dut üretimi yapılmıştır (17). Üretilen dutun az bir kısmı taze olarak tüketilmekte, geri kalan kısmı kurutularak, pekmez, pestil gibi ürünlere işlenerek tüketime sunulmaktadır (6). Dut pekmezinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.4'te gösterilmiştir (2,21).

Tablo 2.4. Dut pekmezinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Dut Pekmezinin Bileşimi	
Toplam kuru madde (%)	74.33
Çözünür kuru madde(%)	72
pH	5.15
Titrasyon asitliği (%)	0.52
Protein (%)	0.36
HMF (mg/kg)	6.34
Toplam şeker (%)	60.22
İnvert şeker (%)	59.56
Sakaroz (%)	0.66
Mineraller (mg/100g)	
Potasyum	438
Fosfor	54
Magnezyum	67
Kalsiyum	96
Sodyum	52
Demir	0.93
Bakır	0.44
Çinko	0.48
Manganez	0.43

Pekmez üretiminde meyvenin çeşidine göre değişik yöntemler kullanılsa da kaliteli dut pekmezi taze duttan üretilmektedir (21). Pekmez üretimi sırasında öncelikle hasat edilen dutlardan yabancı madde ve olgunlaşmamış dutlar ayıklanır ve 1/2-1/4 oranında su ilave edilir. Meyvenin su ile iyice karışması ve suyun meyveye nüfuz etmesi için karıştırılarak kaynatılır. Ardından preslenerek elde edilen şıra, süzülüp koyulaştırma kazanlarına alınır. Modern işletmelerde koyulaştırma vakumlu kazanlarda yapılmaktadır. Başlangıçta kuru madde miktarı %16-24 arasında değişen dutlardan, kuru madde miktarı %70-82 arasında olan pekmezler elde edilir (6,22,23).

2.1.3. Keçiboynuzu Pekmezi

Keçiboynuzu meyvesi, Akdeniz Bölgesi ve Güneybatı Asya kaynaklı bir meyvedir. Türkiye’de de çok miktarda yetişmektedir (5). Keçiboynuzunun ticari değeri çoğunlukla çekirdeğine odaklı iken son yıllarda kabuk kısmının polifenol kaynaklı antioksidan kapasitesi nedeniyle bu durum değişmiştir (24-27). Keçiboynuzu pekmezinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.5’te gösterilmiştir (28). Olgun keçiboynuzu meyvesinin içerdiği %62-67’lik toplam çözünür kuru madde içeriğinin %32-42’sini sükroz, %10-12’sini fruktoz ve %7-10’unu glikoz oluşturmaktadır (29). Ülkemizde 2014 yılında keçiboynuzu meyvesi üretimi 13.985 ton olarak gerçekleşmiştir (17). Keçiboynuzu gibi kuru meyvelerden pekmez üretilmesi su ile ekstraksiyon sonucu elde edilen meyve suyunun yoğunlaştırılması ilkesine dayanmaktadır (30).

Tablo 2.5. Keçiboynuzu pekmezinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Keçiboynuzu Pekmezinin Bileşimi	
Toplam kuru madde (%)	72.73
Çözünür kuru madde(%)	72.00
pH	5,25
Titrasyon asitliği (%)	0.89
Protein (%)	1.20
HMF (mg/kg)	1.88
Toplam şeker (%)	63.20
İnvert şeker (%)	17.40
Sakaroze (%)	45.40
Mineraller (mg/100g)	
Potasyum	1089.2
Fosfor	78.9
Magnezyum	55.9
Kalsiyum	319.5
Sodyum	17.7
Demir	1.6
Bakır	0.6
Çinko	0.7
Manganez	0.4

2.2. Hidroksimetilfurfural

Pekmez, pek çok faydalı özelliklerinin yanında üretim sırasında oluşan HMF gibi zararlı bileşenleri de içerebilmektedir (4). HMF'nin Maillard Reaksiyonunun son ürünü olduğu düşünüldüğünden birçok üründe bir kalite göstergesi olarak kabul edilmektedir. Diğer yandan HMF uçucu bir bileşik olduğundan ısıtma işlemi sırasında kayıplar olabilmektedir (31). Yüksek konsantrasyondaki HMF'nin mukoz membran, cilt ve üst solunum yolunda sitotoksik etkileri olduğu bildirilmiştir (4). HMF'nin sülfat

türevi olan 5-sulfoksimetilfurfuralın mutajenik aktivitesi üzerine yapılan bir in vitro çalışma sonucunda genotoksik potansiyeli olabileceği sonucuna varılmıştır (31).

2.2.1. Hidroksimetilfurfural Oluşumu

Isı uygulaması; gıdaların uzun süre saklanması, lezzet ve organoleptik açıdan cazip hale getirilmesi amacıyla kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Bununla birlikte; ısı uygulamasının gereğinden fazla yapılması halinde besine zarar verilebilmekte ve besleyici değerde kayıplar meydana gelebilmektedir (31). Hidroksimetilfurfural hem Maillard Reaksiyonunun doğal bir ara ürünü olarak hem de heksozların hafif asidik ortamda dehidrasyonu sonucu oluşabilmektedir (32,33). HMF'nin oluşumu sıcaklık, pH ve su aktivitesine bağlıdır (31).

Tablo 2.6. Bazı besinlerin HMF içerikleri.

Besinler	HMF miktarı (mg/kg)
Kahve	100-1900
Bal	10.4-58.8
Bira	3.0-9.2
Reçel	5.5-37.7
Meyve suyu	2.0-22.0
Şarap (Kırmızı)	1.0-1.3
Kurabiye	0.5-74.5
Ekmek (Beyaz)	3.4-68.8
Kahvaltılık gevrek	6.9-240.5
Bebek maması (Süt bazlı)	0.18-0.25
Bebek maması (Tahıl bazlı)	0-57.18
Kuru meyve	25-2900
Kavrulmuş badem	9
Karamelize ürünler	110-9500

HMF temel olarak glikoz ve fruktoz gibi monosakkaritlerden oluşmaktadır. Bununla birlikte sükroz gibi disakkaritler de kolaylıkla glikoz ve fruktoza hidrolize olabilmektedir (34). HMF, karbonhidrat içeren birçok besin için aşırı ısı uygulaması veya yetersiz depolama koşullarının bir göstergesi olarak kabul edilmektedir. HMF içerdiği bilinen birçok farklı besin vardır. Bunlar; işlenmiş meyveler, kahve, bal, kurabiye, ekmek, bebek mamaları, kahvaltılık gevrekler, kızarmış ekmek ve bazı alkollü içeceklerdir. HMF içerdiği bilinen bazı besinlerin HMF içerikleri Tablo 2.6'da gösterilmiştir. Ancak, HMF miktarının önemi, işaret olarak bulunduğu besin ve ölçüm amacına göre değişmektedir. Örneğin bal için tağşiş, meyve suyu ve süt için aşırı işleme, sirke için olgunlaşma HMF oluşumuyla ilişkilidir (31).

2.2.2. Hidroksimetilfurfuralın Sağlık Üzerine Etkileri

Hidroksimetilfurfuralın insan sağlığı üzerindeki etkileri konusunda tartışmalar vardır. HMF'nin göz, üst solunum yolları, cilt ve mukoz membranı tahriş edici özellikte olduğu düşünülmektedir. HMF maruziyeti ile kanser oluşumu arasında ilişki olduğunu gösteren vaka raporları veya epidemiyolojik çalışmalar bulunmamaktadır. Ancak, ratlar üzerinde yapılmış çalışmalar HMF'nin potansiyel kanserojen özellikleri olduğunu göstermektedir (34-36). Bununla birlikte HMF'nin sağlık üzerine olumlu etkilerinin olduğunu ve koruyucu özelliklerini gösteren çalışmalar da bulunmaktadır (37,38). Yapılan bir çalışmada HMF'nin, insan L02 hepatositlerinin morfolojisini geliştirdiği ve caspase-9 ve caspase-3 seviyelerini düşürdüğü böylece HMF'nin L02 hücrelerini oksidatif zarara karşı koruduğu bildirilmiştir (39,40). Başka bir çalışmada ise HMF'nin apoptosis ve DNA bozunmasını engellediği sonucuna varılmıştır (40).

Günlük ortalama alınan HMF miktarı ile ilgili veriler oldukça sınırlı olmakla birlikte; 5.08 mg/gün ile 150 mg/gün arasında değişebilmektedir(34,41,42).

2.3. Pekmezin Mineral İçeriği

Pekmez insan beslenmesinde enerji içeriğiyle olduğu kadar mineral içeriği ile de önemli bir besindir. Pekmez çeşitlerinde genel olarak potasyum, kalsiyum, magnezyum, fosfor, sodyum ve demir minerallerini içerdiği yapılan çalışmalarda tespit edilmiştir (2,28,43,44). Pekmezin içerdiği demir, kalsiyum, magnezyum ve

potasyum miktarı, bu minerallerin günlük gereksinmesine önemli katkı sağlayabilmektedir (45). Demir içeriği sebebiyle anemisi olan çocuklarda kullanımı önerilmektedir (46). Pekmezin üretim tekniği mineral içeriğini dikkate değer şekilde etkilemiyor olsa da depolama süresince kayıpların olabildiği tespit edilmiştir (47). Tablo 2.7’de farklı meyvelerden üretilmiş pekmezlerin bazı mineral içerikleri gösterilmiştir (2,12,13,48,49).

Tablo 2.7. Farklı meyve pekmezlerinin bazı mineral içerikleri.

	Fe	Cu	Zn	K	Ca	Na	Mg	P
	mg/kg							
Üzüm (Şimşek, 2002)	14.5	3.9	1.2	9290	1320	330	730	32.68
Üzüm (Üstün, 1997)	72.5	5.1	-	-	1161	479	405	234
Üzüm (Ayaz, 1996)	73.1	9.2	28.4	13694	3694.6	186.7	127.8	890.5
Dut (Şimşek, 2002)	9.3	4.4	4.8	4380	960	520	670	540
Dut (Akbulut, 2009)	4.18	3.6	2.97	6965	445	43.5	252	427
Keçiboynuzu (Şimşek, 2002)	3.4	3.6	1.2	4230	1350	140	500	550
Keçiboynuzu (Tetik, 2010)	14	5	4	10573	3149	171	556	778
İncir (Şimşek, 2002)	17.2	3.8	5.2	5690	5280	790	870	460

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1 Pekmez Örnekleri

Çalışmada Ankara’da marketlerde satılan, 10 farklı markaya ait, 2015 yılında üretilmiş üzüm, dut ve keçiyoynuzu pekmezleri kullanılmıştır. Farklı seriden olmak koşuluyla her bir pekmez örneğinden 3’er adet, toplamda 90 adet pekmez örneği alınmıştır. Markası ve türü aynı, seri numarası farklı 3 pekmezden 150’şer gram tartılarak cam şişeye konulmuş ve karışması sağlanmıştır. Böylece analiz edilecek 30 adet pekmez örneği elde edilmiştir.

3.1.2 Kullanılan Cihazlar

Çalışmada kullanılan cihazlar; analitik terazi (Precisa 321LS 220A, 0.0001 g duyarlı), pH metre (Hanna Edge, HI11310 Dijital pH Elektrodu), mikrodalga yakma sistemi (Cem Mars), Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer (ICP-MS) cihazı (Thermo Electron Corporation, X Series II), deiyonize su cihazı (Barnstead Nanopure Diamond), High Performance Liquid Chromatography (HPLC) cihazı (Agilent 1100 Series), su aktivitesi tayin cihazıdır (Thermoconstanter Novasina TH200).

3.1.3 Standart ve Kimyasal Maddeler

Analizlerde kullanılan kimyasallar; nitrik asit (Suprapur %65 Merck), hidrojen peroksit (Emprove %30 Merck), ICP-MS tuning çözeltisi (High-Purity Standards-Charleston-USA), metanol (HPLC saflığında), asetonitril (HPLC saflığında).

3.2. Yöntem

3.2.1. Hidroksimetilfurfural Tayini

Pekmez örneklerinde HMF tayini Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (HPLC) cihazı kullanılarak International Honey Commission IHC 2009 yöntemine göre yapılmıştır(50). Yöntemin ayrıntıları Ek 1’de gösterilmiştir.

3.2.2. Glikoz, Fruktöz Tayini

Pekmez örneklerindeki glikoz ve fruktoz miktarları HPLC cihazı kullanılarak DIN 10758 yöntemi ile belirlenmiştir (51). Yöntemin ayrıntıları Ek 2’de gösterilmiştir.

3.2.3. Mineral Tayini

ICP-MS'te analiz öncesi 0.5 g pekmez örneği teflon kaplara alınmıştır. Üzerine %65 saflıktaki nitrik asitten 7 mL ve %30 saflıktaki hidrojen peroksitten 1 mL eklenerek organik içerikler yakılmıştır. Ultra saf su ile 25 mL'ye (1'e 50) seyreltildikten sonra Na, Ca, K, Mg ve P için ICP-MS cihazına verilmiştir. Fe, Cu ve Zn için 1'e 500 seyreltme uygulanmıştır.

3.2.4. Ph tayini

pH tayini için 3 g pekmez örneği cam behere konularak 27 mL'ye saf su ile seyreltilmiştir. pH metrenin cam elektrodu örneğe daldırılarak ölçüm yapılmıştır (52). pH ölçümleri dublike olarak tekrarlanmıştır.

3.2.5. Su Aktivitesi Tayini

Örneklerin su aktiviteleri Thermoconstanter Novasina TH200 cihazı ile belirlenmiştir (53).

3.2.6. İstatistiksel Değerlendirme

Elde edilen verilerin değerlendirilmesinde IBM-SPSS Version 22 for Windows paket programı kullanılmıştır. Üzüm, dut ve keçiyoynuzu pekmezi içeriklerinin karşılaştırılmasında Kruskal Wallis testi kullanılmıştır. Kruskal Wallis testi sonucunda içeriklerin farklı bulunması durumunda Conover-Dunn testi kullanılarak ikili karşılaştırmalar yapılmıştır. Pekmez türlerinin HMF içeriklerinin pH, su aktivitesi ve invert şeker miktarları arasındaki ilişkiler Pearson ve Spearman korelasyon analizi ile incelenmiştir. İstatistiksel analizlerin tümünde $p < 0.05$ ise anlamlı kabul edilmiştir.

4. BULGULAR

4.1. Pekmezlerin Hidroksimetilfurfural, Glikoz, Fruktoz, pH ve Su Aktivitesi İçerikleri

Tablo 4.1’de üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezlerinin 5-Hidroksimetilfurfural, pH, su aktivitesi, glikoz ve fruktoz miktarları verilmiştir. Dut pekmezinin HMF içeriği üzüm ve keçiboynuzu pekmezi göre istatistiksel olarak anlamlı derecede yüksek bulunmuştur ($p<0.05$). Üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezi örneklerinin HMF içerikleri kilogramında sırasıyla ortalama 17.5 ± 10.7 mg, 57.6 ± 26.1 mg, 24.2 ± 19.0 mg olarak belirlenmiştir. Glikoz ve fruktoz içerikleri üzüm pekmezinden, dut pekmezinden, keçiboynuzu pekmezinden istatistiksel olarak anlamlı derecede yüksek bulunmuştur ($p<0.05$). Üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezi örneklerinin 100 gramda glikoz içerikleri sırasıyla ortalama 31.60 ± 1.70 g, 29.86 ± 1.30 g, 19.91 ± 0.84 g; fruktoz içerikleri sırasıyla ortalama 28.45 ± 1.52 g, 26.88 ± 1.17 g, 19.70 ± 0.96 g olarak belirlenmiştir. Pekmez türlerinin pH içerikleri açısından üzüm ve dut ile dut ve keçiboynuzu örnekleri benzer iken üzüm ve keçiboynuzu pekmezi örnekleri farklı bulunmuştur ($p<0.05$). Dut ve keçiboynuzu pekmezi örneklerinin su aktivitesi benzer iken üzüm pekmezi örneklerinin su aktivitesi istatistiksel olarak anlamlı derecede yüksek bulunmuştur ($p<0.05$). Tüm örneklerin HMF, pH, su aktivitesi, glikoz ve fruktoz miktarları Ek 3’te bulunan Tablo 8.1-2-3’te gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Üzüm, dut ve keçiyoynuzu pekmezlerinin 5-Hidroksimetilfurfural, pH, su aktivitesi, glikoz ve fruktoz miktarları ($X \pm SD$).

	Üzüm (Alt-Üst)	Dut (Alt-Üst)	Keçiyoynuzu (Alt-Üst)	$\bar{p}$
HMF (mg/kg)	17.5 $\pm$ 10.7 ^a (6.9-37.5)	57.6 $\pm$ 26.1 ^b (15.9-105.2)	24.2 $\pm$ 19.0 ^a (11.5-74.1)	0.001
Glikoz (g/100g)	31.60 $\pm$ 1.70 ^a (28.65-33.83)	29.86 $\pm$ 1.30 ^b (27.65-31.64)	19.91 $\pm$ 0.84 ^c (18.68-21.03)	p<0.001
Fruktoz (g/100g)	28.45 $\pm$ 1.52 ^a (25.79-30.45)	26.88 $\pm$ 1.17 ^b (24.88-28.47)	19.7 $\pm$ 0.96 ^c (17.99-21.31)	p<0.001
pH	5.70 $\pm$ 0.16 ^a (5.46-5.95)	5.96 $\pm$ 0.21 ^{a,b} (5.27-5.70)	5.47 $\pm$ 0.18 ^b (5.18-5.81)	0.042
Su aktivitesi (a_w)	0.608 $\pm$ 0.007 ^a (0.597-0.620)	0.601 $\pm$ 0.006 ^b (0.591-0.609)	0.598 $\pm$ 0.008 ^b (0.585-0.610)	0.025

$\bar{p}$ Kruskal Wallis testine ilişkin p değeri.

^{a,b,c}Conover-Dunn ikili karşılaştırma testine göre, aynı satırdaki farklı harfler istatistiksel açıdan farklı olan grupları göstermektedir (p<0.05).

4.2. Mineral İçerikleri

Tablo 4.2’de üzüm, dut ve keçiyoynuzu pekmezlerinin mineral içeriği verilmiştir. Üzüm, dut ve keçiyoynuzu pekmezlerinin bakır, çinko, kalsiyum, magnezyum değerleri benzer bulunmuştur (p>0.05). Dut pekmezi örneklerinin demir içeriği en yüksek iken üzüm pekmezi örneklerinin demir içeriği keçiyoynuzu pekmezi örneklerinden istatistiksel açıdan anlamlı derecede yüksek bulunmuştur (p<0.05). Keçiyoynuzu pekmezi örneklerinin potasyum içeriği üzüm ve dut pekmezi örneklerinden istatistiksel açıdan anlamlı derecede yüksek bulunmuştur (p<0.05). Üzüm ve dut pekmezi örneklerinin sodyum içeriği benzer ve keçiyoynuzu pekmezi örneklerinden istatistiksel açıdan anlamlı derecede yüksek bulunmuştur (p<0.05). Keçiyoynuzu pekmezi örneklerinin fosfor içeriği en yüksek iken dut pekmezi örneklerinin fosfor içeriği üzüm pekmezi örneklerinden istatistiksel açıdan anlamlı

derecede yüksek bulunmuştur ($p<0.05$). Üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezlerinin tüm örneklerinin analiz edilen mineral miktarları dağılımı Ek 3'te bulunan Tablo.8.4-5-6'da gösterilmiştir.

Tablo 4.2. Üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezlerinin mineral içerikleri ($X\pm SD$).

(mg/kg)	Üzüm (Alt-Üst)	Dut (Alt-Üst)	Keçiboynuzu (Alt-Üst)	χ^2 p
Demir	28.72 $\pm$ 5.63 ^a (17.29-37.31)	46.01 $\pm$ 12.88 ^b (27.50-64.74)	20.94 $\pm$ 5.84 ^c (14.54-31.72)	p<0.001
Bakır	0.86 $\pm$ 0.36 (0.33-1.56)	0.59 $\pm$ 0.20 (0.27-0.89)	0.64 $\pm$ 0.32 (0.27-1.20)	0.201
Çinko	1.86 $\pm$ 0.99 (0.39-3.72)	2.20 $\pm$ 0.66 (1.30-2.98)	1.85 $\pm$ 0.83 (1.17-3.92)	0.347
Potasyum	6350.9 $\pm$ 2405.3 ^a (2746-8993)	8297.9 $\pm$ 2722.4 ^a (4695-11920)	11271.5 $\pm$ 3033.4 ^b (5809-14060)	0.006
Kalsiyum	803.3 $\pm$ 398.1 (239-1415)	1347.0 $\pm$ 773.4 (526-2778)	861.1 $\pm$ 259.1 (454-1324)	0.128
Sodyum	2597.1 $\pm$ 720.2 ^a (1280-3464)	2188 $\pm$ 785.3 ^a (885-3420)	1026.5 $\pm$ 922.6 ^b (136-2977)	0.003
Magnezyum	500.4 $\pm$ 201.2 (240-861)	558.8 $\pm$ 168.9 (345-800)	503.2 $\pm$ 141.9 (259-672)	0.572
Fosfor	41.96 $\pm$ 26.99 ^a (19.98-102.69)	327.20 $\pm$ 189.35 ^b (98.10-648.21)	577.68 $\pm$ 237.38 ^c (148.56-862.14)	p<0.001

χ^2 Kruskal Wallis testine ilişkin p değeri.

^{a,b,c} Conover-Dunn ikili karşılaştırma testine göre, aynı satırdaki farklı harfler istatistiksel açıdan farklı olan grupları göstermektedir ($p<0.05$).

Pekmez türlerinin HMF içerikleri ile pH, su aktivitesi ve invert şeker miktarları arasındaki korelasyon Tablo 4.3'te gösterilmiştir. Üzüm ve keçiboynuzu pekmezi

örneklerinin HMF içerikleri ile pH miktarları arasında çok kuvvetli negatif ilişki bulunmuştur ($p<0.05$). Dut pekmezi örneklerinin HMF içerikleri ile pH miktarları arasında kuvvetli negatif ilişki bulunmuştur ($p<0.05$). Pekmez türlerinin HMF içerikleri ile su aktivitesi ve invert şeker içerikleri arasında istatistiksel anlamlı derecede korelasyon olmadığı sonucuna varılmıştır.

Tablo 4.3. Pekmez türlerinin HMF içeriklerinin pH, su aktivitesi ve invert şeker miktarları ile korelasyon değerleri.

HMF içeriği	pH	Su aktivitesi	İnvert şeker
Üzüm	$r = -0.908$ $p < 0.001$	$r = -0.225$ $p = 0.533$	$r = -0.076$ $p = 0.834$
Dut	$r = -0.770$ $p = 0.009$	$r = 0.542$ $p = 0.106$	$r = 0.334$ $p = 0.346$
Keçiboynuzu	$\rho = -0.927$ $P < 0.001$	$\rho = 0.244$ $p = 0.497$	$\rho = -0.042$ $p = 0.907$

r: Pearson korelasyon katsayısı

ρ : Spearman korelasyon katsayısı

5. TARTIŞMA

Çalışmada üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezi örneklerinin HMF içerikleri kilogramda sırasıyla 17.5 ± 10.7 mg, 57.6 ± 26.1 mg, 24.2 ± 19.0 mg olarak belirlenmiştir. Üç dut pekmezi örneğinde HMF miktarı Türk Gıda Kodeksi Üzüm Pekmezi Tebliği'nde belirtilen üst sınır olan 75 mg/kg sınırının üzerinde bulunmuştur (78.1 mg/kg, 77.1 mg/kg, 105.2 mg/kg)(Tablo 8.2.). Şimşek ve Artık (2) vakum yöntemiyle üretilen fabrikadan aldıkları üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezlerinin HMF içeriğini sırasıyla 21.1 ± 1.2 mg/kg, 19.1 ± 1.2 mg/kg, 5.3 ± 0.9 mg/kg olarak belirlemiştir. Üstün ve Tosun (12) bakkal ve marketlerden aldıkları üzüm pekmezlerinin HMF içeriğini 56.3 mg/kg; Şengül ve diğerleri (21) marketlerden temin edilen dut pekmezlerinin HMF içeriğini 6.34 mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Turhan ve diğerleri (28) ise keçiboynuzu pekmezinin HMF içeriğini 1.53 ± 0.4 mg/kg olarak analiz etmiştir. Üretim tekniği, asidite, su aktivitesi, invert şeker miktarı gibi etkenlerin pekmezin HMF içeriğini etkilediği düşünülmektedir. Bu çalışmada üzüm pekmezi örneklerinin ortalama HMF içeriği en düşük olmakla beraber, dut ve keçiboynuzu pekmezi örneklerinin ortalama HMF içerikleri, 75 mg/kg sınırının altındadır (Tablo 4.1.). Diğer çalışma sonuçlarında da keçiboynuzu pekmezlerinin HMF içeriğinin yüksek olmadığı görülmektedir(2,28). Bunun nedeni, keçiboynuzu meyvesinin içerdiği invert şeker (glikoz, fruktoz) miktarının düşük olması ve üretim yönteminin diğer meyve pekmezlerinden farklı olması olabilir. Çalışmalardaki üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezlerinin HMF içeriklerinin farklı bulunmasının nedeni üretim yöntemleri, depolanma süreleri ve koşulları, pekmezlerin temin edildiği yerin çeşitliliği olabilir.

İnvert şeker miktarı üzüm pekmezi (60.0 ± 3.2 g/100g) ve dut pekmezi (56.7 ± 2.4 g/100g) örneklerinde keçiboynuzu (39.6 ± 1.8 g/100g) pekmezi örneklerine kıyasla daha yüksektir ($p < 0.05$). Şimşek ve Artık'ın çalışmasında (2) üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezlerinin 100 gramındaki İnvert şeker miktarı sırasıyla 64.13 g, 60.12 g, 22.81 g'dır. Üstün ve Tosun (12) üzüm pekmezlerinin invert şeker içeriğini 42.2 g/100g olarak belirlemiştir. Şengül ve diğerleri (21) dut pekmezlerinin invert şeker içeriğini 59.5 g/100g olarak tespit etmişlerdir. Keçiboynuzu pekmezlerinde

karakteristik olarak sükroz içeriği diğer meyve pekmezlerine kıyasla daha yüksektir. Şimşek ve Artık (2) keçiyoynuzu pekmezinin sükroz içeriğini 41.3 g/100g olarak tespit etmişlerdir.

Besinlerdeki HMF içeriğinin pH, su aktivitesi ve invert şeker içeriğinden etkilendiği bilinmektedir (31,34). Yapılan korelasyon analizleri sonucunda pekmez türlerinin tümünün HMF içerikleri ile pH içerikleri arasında çok kuvvetli negatif korelasyon olduğu tespit edilmiştir (Tablo 4.3). HMF içerikleri ile su aktivitesi ve invert şeker içerikleri arasında istatistiksel açıdan anlamlı korelasyon olmadığı görülmüştür.

Bu çalışmada üzüm, dut ve keçiyoynuzu pekmezlerinin demir içerikleri sırasıyla kilogramda 28.7 ± 5.6 mg, 46.0 ± 12.8 mg, 20.9 ± 5.8 mg'dır (Tablo 4.2.). Dut pekmezi örneklerinin demir içeriği üzüm ve keçiyoynuzu pekmezi örneklerine kıyasla istatistiksel açıdan anlamlı derecede yüksek bulunmuştur ($p < 0.05$). Şimşek ve Artık (2) üzüm, dut ve keçiyoynuzu pekmezlerinin demir içeriğini kilogramında sırasıyla 14.5 mg, 9.3 mg, 3.4 mg olarak belirlemiştir. Üstün ve Tosun (12) üzüm pekmezlerinin demir içeriğini 72.5 mg/kg olarak belirlemiştir. Akbulut ve Özcan (48) dut pekmezinin demir içeriğini farklı dut cinslerine göre 41.8 mg/kg ve 54.8 mg/kg olarak saptamıştır. Turhan ve diğerleri (28) ise keçiyoynuzu pekmezinin demir içeriğini 141.9 mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Çalışmalardaki demir içeriklerinin oldukça geniş aralıkta bulunmasının nedeni üretildikleri meyvelerin demir içeriklerinin farklı olmasının yanı sıra ölçüm yöntemi ve hassasiyetinin de farklılık göstermesidir. Bu çalışmada üzüm, dut ve keçiyoynuzu pekmezlerinin bakır içerikleri kilogramda sırasıyla 0.86 ± 0.36 mg, 0.59 ± 0.2 mg, 0.64 ± 0.32 mg olarak bulunmuştur (Tablo 4.2.). Pekmez örneklerinin bakır içerikleri istatistiksel açıdan benzerdir ($p > 0.05$). Şimşek ve Artık (2) üzüm, dut ve keçiyoynuzu pekmezlerinin bakır içeriklerini kilogramda sırasıyla 3.9 mg, 4.4 mg, 3.6 mg olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada üzüm, dut ve keçiyoynuzu pekmezlerinin çinko içerikleri kilogramda sırasıyla 1.86 ± 0.9 mg, 2.2 ± 0.6 mg, 1.85 ± 0.8 mg olarak bulunmuştur (Tablo 4.2.). Pekmez türlerinin çinko içerikleri istatistiksel açıdan benzerdir ($p > 0.05$). Şimşek ve Artık (2) üzüm, dut ve keçiyoynuzu pekmezlerinin çinko içeriklerini kilogramda

sırasıyla 1.2 mg, 4.8 mg, 1.2 mg olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezi örneklerinin potasyum içerikleri kilogramda sırasıyla 6350.9 ± 2405 mg, 8297.9 ± 2722 mg, 11271.5 ± 3033 mg olarak bulunmuştur (Tablo 4.2.). Keçiboynuzu pekmezinin potasyum içeriği üzüm ve dut pekmezinden istatistiksel açıdan anlamlı şekilde yüksektir ($p < 0.05$). Şimşek ve Artık (2) üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezlerinin potasyum içeriğini kilogramında sırasıyla 9290 mg, 4380 mg, 4230 mg olarak belirlemiştir. Bu çalışmada üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezlerinin kalsiyum içerikleri kilogramda sırasıyla 803.3 ± 398 mg, 1347 ± 773 mg, 861.1 ± 259 mg olarak bulunmuştur (Tablo 4.2.). Kalsiyum içerikleri arasında istatistiksel açıdan önemli fark bulunmamıştır ($p > 0.05$). Şimşek ve Artık (2) üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezlerinin kalsiyum içeriğini kilogramında sırasıyla 1320 mg, 960 mg, 1350 mg olarak belirlemiştir. Bu çalışmada pekmez örneklerinin sodyum içerikleri üzüm, dut ve keçiboynuzu için kilogramda sırasıyla 2597.1 ± 720 mg, 2188 ± 785 mg, 1026.5 ± 922 mg olarak bulunmuştur (Tablo 4.2.). Keçiboynuzu pekmezinin sodyum içeriği üzüm ve dut pekmezinden istatistiksel açıdan anlamlı derecede düşük bulunmuştur ($p < 0.05$). Ancak her üç pekmez türünün sodyum içeriği diğer çalışmalara kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Şimşek ve Artık (2) üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezlerinin sodyum içeriğini kilogramında sırasıyla 330 mg, 520 mg, 140 mg olarak tespit etmişlerdir. Üstün ve Tosun (12) üzüm pekmezinde 479.7 mg/kg sodyum tespit etmişlerdir. Turhan ve diğerleri (28) keçiboynuzu pekmezinde 1713 mg/kg sodyum tespit etmişlerdir. Akbulut ve Özcan (48) dut pekmezinin sodyum içeriğini farklı dut cinslerine göre 435.5 mg/kg ve 421.8 mg/kg olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezi örneklerinin magnezyum içerikleri kilogramda sırasıyla 500.4 ± 201 mg, 558.8 ± 168 mg, 503.2 ± 141 mg'dır (Tablo 4.2.). Pekmez türlerinin magnezyum içerikleri arasında istatistiksel açıdan önemli fark bulunmamıştır ($p > 0.05$). Şimşek ve Artık (2) üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezlerinin magnezyum içeriklerini kilogramda sırasıyla 730 mg, 670 mg, 500 mg olarak belirlemiştir. Keçiboynuzu pekmezi örneklerinin fosfor içeriği üzüm ve dut pekmezi örneklerine kıyasla istatistiksel açıdan anlamlı derecede yüksek bulunmuştur ($p < 0.05$). Üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezi örneklerinin

fosfor içerikleri kilogramda sırasıyla 41.9 ± 26 mg, 327.2 ± 189 mg, 577.6 ± 237 mg olarak bulunmuştur. Şimşek ve Artık (2) üzüm, dut ve keçiyoynuzu pekmezlerinin fosfor içeriklerini kilogramda sırasıyla 780 mg, 540 mg, 550 mg olarak belirlemiştir. Üstün ve Tosun (12) üzüm pekmezinin fosfor içeriğini 234.8 mg/kg olarak belirlemiştir. Meyvelerin mineral içerikleri meyvenin çeşidine, fenotipine ve yetiştirildiği toprağa göre değişebilmektedir. Ayrıca meyvenin taze veya kurutulmuş olması minerallerin şıraya geçen miktarlarını etkilemektedir. Meyve türlerine göre değişen üretim yöntemleri pekmezlerin HMF, glikoz, fruktoz ve mineral içeriklerinin geniş aralıkta olmasına neden olmaktadır (2,12). Ölçüm yöntemi ve hassasiyetleri de mineral içeriklerinin farklı bulunmasına neden olmaktadır.

Çalışma sonucunda, Ankara'da marketlerde satılan, üretim tarihleri belli olan ambalajlı pekmezlerin HMF içeriklerinin Türk Gıda Kodeksi Üzüm Pekmezi Tebliği'nde sıvı pekmezler için belirtilen 75 mg/kg sınırının altında olduğu görülmüştür. HMF'nin olası sağlık riskleri düşünüldüğünde; üretildiği tarih, üretim yöntemi ve depolama koşullarının uygunluğundan emin olunmayan ev veya fabrika yapımı pekmezlerle kıyasla ambalajlı pekmezlerin daha güvenli olduğu düşünülmektedir. Pekmez, kullanıldığı yerler bakımından benzer bir besin olan bal ile kıyaslandığında özellikle mineral içeriği açısından daha avantajlı bir besindir. Bu mineral içeriğinden dolayı özellikle bebek, çocuk, gebe kadınlar gibi mineral ihtiyacı yüksek bireylerin tüketimine uygundur.

Marketlerden alınan ambalajlı pekmezlerle çalışılmış olması bakımından tüketicilerin her an ulaşabilecekleri ürünlerin içeriklerinin belirlenmesi önemli olmakla birlikte; üretim tarihinden sonra geçen toplam süre ve marketten alınmadan önceki depolama koşullarının standart olmaması bu çalışmanın kısıtlılıklarıdır. Ayrıca pekmezlerin kuru veya taze meyveden üretildiği, açık veya vakumlu kazan kullanıldığı gibi bilgilere ulaşamadığından değerlendirme yapılırken bu etkenler dikkate alınamamıştır. Pekmez gibi HMF içeriği kalite standardı olan besinlerin ambalajlarında, HMF içeriği bilgisi veya HMF içeriğini etkileyebilecek üretim yöntemi (kuru/taze meyve, açık/vakumlu kazan) bilgisi verilmelidir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

1. Dut pekmezi örneklerinin HMF içeriği üzüm ve keçiyoynuzu pekmezi örneklerinden anlamlı derecede yüksektir ($p<0.05$). Pekmez türlerinin HMF içerikleri farklı bulunmasına rağmen her üç pekmez türünün HMF içerikleri ortalaması da Türk Gıda Kodeksi Üzüm Pekmezi Tebliği'nde sıvı pekmezler için belirtilen 75 mg/kg sınırının altındadır. Yalnızca üç dut pekmezi örneğinin HMF içeriği 75 mg/kg sınırının üzerinde bulunmuştur (78.1 mg/kg, 77.1 mg/kg, 105.2 mg/kg). Bu nedenle HMF içeriği açısından türler arasında ayırım yapılmamalıdır. Çalışmada depolama koşulları ve süresinin HMF içeriğine etkisine bakılmamıştır. Ancak pekmezin uzun süre ve yüksek sıcaklıkta saklanması durumunda HMF içeriğinin arttığı bilinmektedir. Bu yüzden satın alırken pekmezin son kullanma tarihinden ziyade üretim tarihine dikkat edilmeli, oda sıcaklığı yerine 4°C'de saklanmalıdır.

2. İnvert şeker miktarı üzüm pekmezi (60.0 ± 3.2 g/100g) ve dut pekmezi (56.7 ± 2.4 g/100g) örneklerinde keçiyoynuzu (39.6 ± 1.8 g/100g) pekmezi örneklerine kıyasla istatistiksel açıdan anlamlı derecede yüksektir ($p<0.05$). Pekmezin enerji içeriği yüksektir. Bu nedenle hızlı ve yüksek miktarda enerji verilmesi gereken durumlarda tüketilebilecek besinimizdir. Bu açıdan üzüm ve dut pekmezlerinin glikoz ve fruktoz içeriklerinin keçiyoynuzu pekmezinden daha yüksek olduğu dikkate alınabilir.

3. Üzüm, dut ve keçiyoynuzu pekmezlerinin demir içerikleri sırasıyla kilogramda 28.7 ± 5.6 mg, 46.0 ± 12.8 mg, 20.9 ± 5.8 mg'dır. Dut pekmezinin demir içeriği diğerlerinden istatistiksel açıdan anlamlı derecede yüksektir ($p<0.05$). Pekmezin demir içermesi diğer bir tüketim nedenidir. Demir yetersizliği anemisinin yaygın olduğu ülkemizde vücut ağırlığı sorunu olmayan bireylerde demir içeriği açısından dut pekmezi tercih edilebilir. Demir içeriği bakımından dut pekmezini üzüm pekmezi takip etmektedir. En düşük demir içeriği keçiyoynuzu pekmezinde tespit edilmiştir. Pekmezin tüketim alışkanlığı açısından bakıldığında bal ile karşılaştırılması olasıdır. Bu açıdan pekmez, demir içeriği olarak baldan oldukça avantajlıdır.

4. Üzüm, dut ve keçiyoynuzu pekmezi örneklerinin potasyum içerikleri kilogramda sırasıyla 6350.9 ± 2405 mg, 8297.9 ± 2722 mg, 11271.5 ± 3033 mg'dır.

Keçiboynuzu pekmezinin potasyum içeriği diğerlerine göre istatistiksel açıdan anlamlı derecede yüksek bulunmuştur ($p<0.05$). Tüm pekmez türleri, bal ile kıyaslandığında daha yüksek potasyum içermektedir. Potasyum ihtiyacının arttığı durumlarda pekmez tüketimi önerilebilir.

5. Üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezlerinin kalsiyum içerikleri kilogramda sırasıyla 803.3 ± 398 mg, 1347 ± 773 mg, 861.1 ± 259 mg olarak bulunmuştur. Tüm pekmez türleri yüksek miktarda kalsiyum içerir ve aralarında istatistiksel açıdan önemli bir fark yoktur ($p>0.05$). Kalsiyum yetersizliğinin oluşmasını önlemek için pekmez tüketiminin artırılması kalsiyum gereksinmesinin karşılanmasına katkıda bulunacaktır.

6. Üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezlerinin sodyum içerikleri kilogramda sırasıyla 2597.1 ± 720 mg, 2188 ± 785 mg, 1026.5 ± 922 mg olarak bulunmuştur. Keçiboynuzu pekmezinin sodyum içeriği diğerlerinden istatistiksel açıdan anlamlı derecede düşük bulunmuştur ($p<0.05$). Bu çalışmada pekmezlerin sodyum içerikleri diğer çalışmalara kıyasla yüksek bulunmuştur. Bununla beraber günlük sodyum ihtiyacı ve pekmezin ortalama tüketim miktarı düşünüldüğünde bu miktar insan beslenmesinde önemli bir yer tutmamaktadır.

7. Üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezlerinin bakır içerikleri kilogramda sırasıyla 0.86 ± 0.36 mg, 0.59 ± 0.2 mg, 0.64 ± 0.32 mg olarak bulunmuştur. Pekmez türlerinin bakır içerikleri arasında istatistiksel açıdan önemli fark yoktur ($p>0.05$).

8. Üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezlerinin çinko içerikleri kilogramda sırasıyla 1.86 ± 0.9 mg, 2.2 ± 0.6 mg, 1.85 ± 0.8 mg olarak bulunmuştur. Pekmez türlerinin çinko içerikleri arasındaki fark önemsizdir.

9. Üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezi örneklerinin magnezyum içerikleri kilogramda sırasıyla 500.4 ± 201 mg, 558.8 ± 168 mg, 503.2 ± 141 mg'dır. Pekmez türlerinin magnezyum içerikleri arasında istatistiksel açıdan önemli fark yoktur.

10. Üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezi örneklerinin fosfor içerikleri kilogramda sırasıyla 41.9 ± 26 mg, 327.2 ± 189 mg, 577.6 ± 237 mg'dır. Fosfor içerikleri arasında istatistiksel açıdan önemli fark vardır.

11. Ev tipi veya fabrikada üretim yapan üreticilerin pekmezlerinin HMF içeriklerinin düşük seviyede tutulması için gerekli önlemleri alınması ve yeni teknolojilerin kullanması tüketici sağlığı açısından önemli bir gerekliliktir.

12. Pekmez ambalajlarında HMF içeriğini etkileyebilecek olan açık veya vakumlu kazan yöntemi ve taze veya kuru meyve kullanımı gibi bilgilere yer verilmesi tüketicilerin bilinçlenmesi ve tercih seçeneği oluşturmaları açısından olumlu bir gelişme olacaktır.

KAYNAKLAR

- 1.Karababa, E.,Develi Işıklı, N. (2005). Pekmez: A traditional concentrated fruit product. *Food Reviews International*, 21 (4), 357-366.
- 2.Şimşek, A.,Artık, N. (2002). Değişik meyvelerden üretilen pekmezlerin bileşim unsurları üzerine araştırma. *Gıda Dergisi*, 27 (6), 459-467.
- 3.Karakaya, S.,Kavas, A. (1999). Antimutagenic activities of some foods. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79 (2), 237-242.
- 4.Capuano, E.,Fogliano, V. (2011). Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies. *LWT - Food Science and Technology*, 44 (4), 793-810.
- 5.Şengül, M., Fatih Ertugay, M., Şengül, M.,Yüksel, Y. (2007). Rheological Characteristics of Carob Pekmez. *International Journal of Food Properties*, 10 (1), 39-46.
- 6.Aksu, M.İ.,Nas, S. (1996). Dut pekmezi üretim tekniği ve çeşitli fiziksel-kimyasal özellikleri. *Gıda Dergisi*, 21 (2), 83-88.
- 7.Alpaslan, M.,Hayta, M. (2002). Rheological and sensory properties of pekmez (grape molasses)/tahin (sesame paste) blends. *Journal of Food Engineering*, 54 (1), 89-93.
- 8.Şimşek, A., Artık, N.,Başpınar, E. (2004). Detection of raisin concentrate (Pekmez) adulteration by regression analysis method. *Journal of Food Composition and Analysis*, 17 (2), 155-163.
- 9.Nas, S.,Nas, M. (1987). Pekmez ve pestilin yapılışı, bileşimi ve önemi. *Gıda Dergisi*, 12 (6), 347-352.
- 10.Batu, A. (2006). Klasik ve modern yöneme göre sıvı ve beyaz katı üzüm pekmezi (Zile Pekmezi) üretimi. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi* (2), 9-26.
- 11.Batu, A. (1993). Kuru üzüm ve pekmezin insan sağlığı ve beslenmesi açısından önemi. *Gıda Dergisi*, 18 (5), 303-307.
- 12.Üstün, N.Ş.,Tosun, İ. (1997). Pekmezlerin bileşimi. *Gıda Dergisi*, 22 (6), 417-423.

- 13.Tetik, N., Turhan, İ., Karhan, M.,Öziyici, H.R. (2010). Characterization of, and 5-hydroxymethylfurfural concentration in carob pekmez. *Gıda Dergisi/The Journal of Food*, 35 (6).
- 14.Batu, A. (1991). Farklı iki yöntemle göre üretilen kuru üzüm pekmezinde oluşan kimyasal değişimler üzerine bir araştırma. *Tokat Ziraat Fakültesi Dergisi*, 7 (1), 179-189.
- 15.Türk Gıda Kodeksi Üzüm Pekmezi Tebliği. (2007). *T.C. Resmi Gazete*,26553, 15 Haziran 2007.
- 16.Tosun, I.,Üstün, N.S. (2003). Nonenzymic browning during storage of white hard grape pekmez (Zile pekmezi). *Food Chemistry*, 80 (4), 441-443.
- 17.T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı. (Kasım 2015). BÜGEM Faaliyet Raporu. Erişim tarihi: 01.12.2015,
<http://www.tarim.gov.tr/sgb/Belgeler/SagMenuVeriler/BUGEM.pdf>
- 18.Batu, A. (1991). Pekmeze İşlenecek Kuru Üzüm Şıralarına Uygulanan Ön İşlemler Üzerine Bir Araştırma. *Cumhuriyet Ün. Tokat Ziraat Fakültesi Dergisi*, 7 (1), 191-202.
- 19.Karakaya, M.,Artık, N. (1990). Zile pekmezi üretim tekniği ve bileşim unsurlarının belirlenmesi. *Gıda Dergisi*, 15 (3), 151-154.
- 20.Kaya, C. (2002). **Hardallı Vakum Pekmezi Üretim Olanaklarının Araştırılması ve Hardal'ın Ürün Nitelikleri Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi**. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- 21.Şengül, M., Ertugay, M.F.,Şengül, M. (2005). Rheological, physical and chemical characteristics of mulberry pekmez. *Food Control*, 16 (1), 73-76.
- 22.Tosun, M.,Keleş, F. (2005). Erzurum'un bazı ilçelerinde üretilen dut pekmezlerinin bileşimlerinin belirlenmesi [Poster]. Gıda Kongresi, Kongre Kitabı.
- 23.Yoğurtçu, H.,Kamışlı, F. (2006). Determination of rheological properties of some pekmez samples in Turkey. *Journal of Food Engineering*, 77 (4), 1064-1068.

24. Marakis, S. (1996). Carob bean in food and feed: current status and future potentials: a critical appraisal. *Journal of Food Science and Technology*, 33 (5), 365-383.
25. Avallone, R., Plessi, M., Baraldi, M., Monzani, A. (1997). Determination of chemical composition of carob (*Ceratonia siliqua*): protein, fat, carbohydrates, and tannins. *Journal of Food Composition and Analysis*, 10 (2), 166-172.
26. Kumazawa, S., Taniguchi, M., Suzuki, Y., Shimura, M., Kwon, M.-S., Nakayama, T. (2002). Antioxidant activity of polyphenols in carob pods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (2), 373-377.
27. Makris, D.P., Kefalas, P. (2004). Carob pods (*Ceratonia siliqua* L.) as a source of polyphenolic antioxidants. *Food Technology and Biotechnology*, 42 (2), 105-108.
28. Turhan, İ., Tetik, N., Karhan, M. (2007). Keçiboynuzu Pekmezinin Bileşimi ve Üretim Aşamaları. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 2, 39-44.
29. Karkacier, M., Artık, N. (1995). Keçiboynuzunun (*Ceratonia siliqua* L.) fiziksel özellikleri, kimyasal bileşimi ve ekstraksiyon koşulları. *Gıda Dergisi*, 20 (3), 131-136.
30. Turhan, İ., Karhan, M. (2004). Doğal bir ürün; Keçiboynuzu. *Dünya Gıda*, 12, 76-79.
31. Morales, F.J. (2008). Hydroxymethylfurfural (HMF) and related compounds. *Process-induced food toxicants: Occurrence, formation, mitigation, and health risks* (s. 135-174). Wiley.
32. Ames, J. (1992). The Maillard reaction. Hudson, B.J.F. *Biochemistry of food proteins* (99-153). Springer.
33. Kroh, L.W. (1994). Caramelisation in food and beverages. *Food Chemistry*, 51 (4), 373-379.
34. Kowalski, S., Lukasiwicz, M., Duda-Chodak, A., Zięć, G. (2013). 5-Hydroxymethyl-2-Furfural (HMF)—Heat-induced formation, occurrence in food and

- biotransformation—a Review. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 63 (4), 207-225.
- 35.Archer, M.C., Bruce, W.R., Chan, C.C., Corpet, D.E., Medline, A., Roncucci, L. ve diğerleri. (1992). Aberrant crypt foci and microadenoma as markers for colon cancer. *Environmental Health Perspectives*, 98, 195.
- 36.Bruce, W.R., Archer, M.C., Corpet, D.E., Medline, A., Minkin, S., Stamp, D. ve diğerleri. (1993). Diet, aberrant crypt foci and colorectal cancer. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 290 (1), 111-118.
- 37.Jiang, Z.-Q., Yan-Xia, M., Mu-Han, L., Xiu-Qin, Z., Zhang, X.,Ming-Yan, W. (2015). 5-Hydroxymethylfurfural protects against ER stress-induced apoptosis in GalN/TNF- α -injured L02 hepatocytes through regulating the PERK-eIF2 α signaling pathway. *Chinese Journal of Natural Medicines*, 13 (12), 896-905.
- 38.Cheriot, S., Billaud, C., Pöchtrager, S., Wagner, K.-H.,Nicolas, J. (2009). A comparison study between antioxidant and mutagenic properties of cysteine glucose-derived maillard reaction products and neoformed products from heated cysteine and hydroxymethylfurfural. *Food Chemistry*, 114 (1), 132-138.
- 39.Wang, M.-Y., Zhao, F.-M., Peng, H.-Y., Lou, C.-H., Li, Y., Ding, X. ve diğerleri. (2010). Investigation on the morphological protective effect of 5-hydroxymethylfurfural extracted from wine-processed Fructus corni on human L02 hepatocytes. *Journal of Ethnopharmacology*, 130 (2), 424-428.
- 40.Ding, X., Wang, M.-Y., Yao, Y. ve diğerleri. (2010). Protective effect of 5-hydroxymethylfurfural derived from processed Fructus Corni on human hepatocyte LO2 injured by hydrogen peroxide and its mechanism. *Journal of Ethnopharmacology*, 128 (2), 373-376.
- 41.Ulbricht, R.J., Northup, S.J.,Thomas, J.A. (1984). A review of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in parenteral solutions. *Toxicological Sciences*, 4 (5), 843-853.

42. Delgado-Andrade, C., Seiquer, I., Navarro, M.P., Morales, F.J. (2007). Maillard reaction indicators in diets usually consumed by adolescent population. *Molecular Nutrition and Food Research*, 51, 341-351.
43. Akbulut, M., Batu, A., Çoklar, H. (2007). Dut Pekmezinin Bazı Fizikokimyasal Özellikleri ve Üretim Teknikleri. *Teknolojik Araştırmalar: GTED (2)*, 25-31.
44. Alpar, Ş. (2011). **Geleneksel yöntemle üretilen üzüm pekmezinin bazı kalite özelliklerinin belirlenmesi**. Yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.
45. Batu, A. (2011). Üzüm, Pekmez ve İnsan Sağlığı. *Electronic Journal of Food Technologies*, 6 (2), 25-35.
46. Aslan, Y., Erduran, E., Mocan, H., Gedik, Y., Ökten, A., Soylu, H. ve diğerleri. (1996). Absorption of iron from grape-molasses and ferrous sulfate: a comparative study in normal subjects and subjects with iron deficiency anemia. *The Turkish journal of pediatrics*, 39 (4), 465-471.
47. Demirci, S.K.M. (2006). Effects of storage time and condition on mineral contents of grape pekmez produced by vacuum and classical methods. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 3 (1), 01-07.
48. Akbulut, M., Özcan, M.M. (2009). Comparison of mineral contents of mulberry (*Morus spp.*) fruits and their pekmez (boiled mulberry juice) samples. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 60 (3), 231-239.
49. Ayaz, A. (1996). **Pekmezin tüketim durumu ve mineral içeriği**. Yüksek lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
50. Bogdanov, S.M., P.; Lullmann, C. (2002). Harmonised methods of the international honey commission.
51. Normung, D.I.F. (1997). Analysis of honey, determination of the content of saccharides, fructose, glucose, saccharose, turanose and maltose, HPLC method, DIN 10758.
52. Cemeroğlu, B. (2007). Gıda analizlerinde genel yöntemler. *Gıda Analizleri (Food Analysis)*, B. Cemeroğlu, GTD Yayınları (34), 45-128.
53. Helrich, K. (1990). *Official Methods of Analysis of the AOAC*. Volume 2. Horwitz, W. Association of Official Analytical Chemists Inc.

Ek 1. HMF Tayin Yöntemi

1. KAPSAM

Bu yöntem bütün bal numunelerinde, pekmez ve nar ekşisi gibi geleneksel ürünlerde HMF miktarının tayinini kapsar.

2. PRENSİP

HMF; UV dedektörlü, ters faz HPLC kullanarak, sırasıyla sulu örneğin hazırlanması, süzme ve HPLC’de tanımlama ve miktar tespiti işlemleri ile tayin edilir. Kromatogramdaki pik alanı bilinen konsantrasyondaki standartların pik alanı ile karşılaştırılarak HMF miktarı hesaplanır.

3. KISALTMA VE TANIMLAR

HMF : 5-hidroksimetil-2-furfural

4. ALET – EKİPMAN VE AKSESUAR

- Genel laboratuvar alet ve malzemeleri
- Analitik terazi, 0,1 mg hassasiyette
- Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (UV-DAD dedektörü)
- C18, ters faz materyalli kromatografi kolonu
- 0,45 µm gözenekli enjektör ucu mikrofiltre
- Ultrasonik su banyosu
- 10 mL’lik enjektör
- 2 mL’lik vial

5. ÇÖZELTİLER, KİMYASAL VE STANDART MADDELER

- Metanol – HPLC kalitesi (CAS-No. 67-56-1)
- Mobil faz: Su : metanol (90 : 10, v:v), her ikisi de HPLC kalitesi
- Standart çözeltiler: 5-hidroksimetil-2-furfural (CAS-No. 67-47-0) 0 – 10 ppm aralığında 5 farklı konsantrasyonda standart HMF çözeltisi saf su içerisinde hazırlanır. Çözeltiler günlük hazırlanarak kullanılır. Standart madde 4-8 °C’de saklanmalıdır.

6. İŞLEM

6.1. Kromatografik Şartlar

Mobil faz: 90 : 10 (su : metanol)

Akış hızı : 1 mL/dk

Dalga boyu : 285 nm

Range : 0.2 AUFS

Enjeksiyon Hacmi : 20 µL

Kolon sıcaklığı : oda sıcaklığı

Kalibrasyon Tablosunun Hazırlanması:

Hazırlanmış olan standart çözeltiler her biri en az üç paralel olmak kaydıyla HPLC’de oluşturulan HMF metoduna göre analiz edilir. Sonuçlardan cihazın yazılımının verdiği imkanla kalibrasyon tablosu oluşturulur.

6.2. Numunenin Analiz Edilmesi

6.2.1. Numunenin hazırlanması

Numune küçük ambalajlar halinde geldiyse numuneyi temsil edecek şekilde bir beherde karıştırılarak homojen hale getirilir.

6.2.2. İşlem:

5 g numune (miktar tahmin edilen konsantrasyona göre belirlenir) 0,01 hassasiyetle 100 mL’lik balon jojeye tartılır ve saf su ile çözülüp çizgisine tamamlanır. Çözelti 0,45 µm filtreden geçirilerek viallere alınır ve şartlanmış olan HPLC sistemine enjekte edilir. Çıkan kromatogram aşağıdaki şekilde değerlendirilir.

7. VERİ ANALİZİ VE SONUÇLARIN HESAPLANMASI

Numunedeki HMF miktarı standart ve numune çözeltilerinin pik alanlarının birbirine göre oranları ve gerekli seyreltmeler dikkate alınarak hesaplanır.

HMF pikinin alanı ile konsantrasyon arasında lineer bir ilişki vardır.

Numunedeki HMF miktarı, cihaz tarafından otomatik olarak, HMF pikinin alanına göre, cihazın yazılımı vasıtasıyla, önceden 5 farklı konsantrasyondaki standart çözeltileri ile oluşturulan kalibrasyon tablosu kullanılarak hesaplanır. Ancak bu sonuçlarda kullanılan seyreltme faktörü dikkate alınmadığından cihazın hesapladığı sonuçlar seyreltme faktörü ile çarpılarak nihai sonuç belirlenir. Sonuçlar virgülden sonra bir basamak biçiminde mg/kg olarak verilir. HMF miktarı mg/kg cinsinden aşağıdaki formüllerle hesaplanır.

$$C_{HMF} = (A_N / A_C) \times C_1 \times \text{seyreltme oranı}$$

A_N : Deney çözeltisinin verdiği HMF pikinin alanı

A_C : Standart HMF çözeltisinin verdiği HMF pikinin alanı

C_1 : Standart HMF çözeltisinin konsantrasyonu mg/kg

Seyreltme oranı = Alınan numune g / Deney numunesi hacmi mL

8. KAYNAK

International Honey Commission, IHC 2009, pp; 26-28.

Ek 2. Glikoz ve Fruktoz Tayin Yöntemi

1. KAPSAM

Bu metot ballar, reçel, marmelat, pekmez, şekerlemeler ve meyve sularında fruktoz, glikoz, sükroz, maltoz ve laktoz tayinini kapsar.

2. PRENSİP

Şeker içeriği tayin edilecek numune belli oranda su ve metanol ilavesi ile seyreltilir. Amino kolonlu RI dedektörlü HPLC cihazında tayin yapılır. Sonuç bilinen konsantrasyondaki standartla karşılaştırılarak numunenin şeker içeriği hesaplanır.

3. KISALTMA VE TANIMLAR

RI: Refraktif indeks dedektörü

4. ALET-EKİPMAN VE AKSESUARLAR

- Ultrasonik banyo
- Mikropipet – 100 mL
- Balon joje – çeşitli hacimde
- Membran filtrasyon ünitesi – 0,45 µm
- HPLC sistemi – RI dedektör
- HPLC kolonu – 4.6 mm, 250 mm uzunlukta, 5-7 µm partikül büyüklüğü olan amin modifiye silika jel

5. ÇÖZELTİLER, KİMYASAL VE STANDART MADDELER

5.1. Kimyasal maddeler

- Metanol – HPLC kalitesi
- Asetonitril – HPLC kalitesi
- Distile su – HPLC kalitesi
- Mobil faz – Asetonitril : su (80:20, v:v). Kullanılmadan önce degaz yapılır
- Şeker standartları; fruktoz, glikoz, sükroz

5.2. Çalışma standartlarının hazırlanması ve kalibrasyon eğrisi

10000, 15000 ve 20000 ppm’lik standart glikoz, fruktoz ve sükroz standartları hazırlanarak HPLC cihazına enjeksiyonu yapılır ve kalibrasyon eğrisi çizdirilir.

6. İŞLEM

Deney numunesinin hazırlanması:

5 g (5 mL) örnek 0.1 g hassasiyetle tartılır ve 40 mL su içerisinde çözülür. Pipetle 25 mL metanol 100 mL’lik balon joje içerisine konulur ve pekmez solüsyonu da üzerine transfer edilir. Su ile hacim 100 mL’ye tamamlanır. Membran filtre ile filtre edilir.

7. VERİ ANALİZİ VE SONUÇLARIN HESAPLANMASI

Sonuçlar seyreltme faktörü göz önünde bulundurularak çalışma standartlarının kalibrasyon eğrisine göre hesaplanır.

8. KAYNAK

DIN 10758, Analysis of honey – Determination of the content of saccharides fruktoze, glucose, turanose and maltose – HPLC method, 1997-05

Ek.3 Tablolar

Tablo 8.1. Üzüm pekmezi örneklerinin analiz edilen HMF, glikoz, fruktoz, pH, su aktivitesi, miktarları.

Örnek No	HMF (mg/kg)	pH	Su Aktivitesi (a _w)	Glikoz Miktarı (%)	Fruktoz Miktarı (%)
U1	8.6	5.70	0.620	31.13	28.02
U2	9.4	5.87	0.610	31.97	28.78
U3	37.5	5.46	0.617	29.76	26.78
U4	25.5	5.57	0.597	31.62	28.47
U5	13.9	5.71	0.604	33.05	29.76
U6	6.9	5.84	0.608	28.65	25.79
U7	19.1	5.61	0.609	33.21	29.89
U8	16.1	5.78	0.606	30.04	27.04
U9	30.9	5.51	0.599	32.75	29.49
U10	7.1	5.95	0.610	33.83	30.45

Tablo 8.2. Dut pekmezi örneklerinin analiz edilen HMF, pH, su aktivitesi, glikoz ve fruktoz miktarları.

Örnek No	HMF (mg/kg)	pH	Su Aktivitesi (a _w)	Glikoz Miktarı (%)	Fruktoz Miktarı (%)
D1	42.2	5.56	0.591	31.64	28.47
D2	15.9	5.96	0.594	27.65	24.88
D3	78.1	5.27	0.602	30.01	27.05
D4	68.8	5.64	0.598	29.28	26.35
D5	77.1	5.37	0.603	31.28	28.15
D6	66.1	5.71	0.608	30.34	27.30
D7	40.9	5.58	0.602	27.91	25.12
D8	46.3	5.51	0.595	30.58	27.58
D9	105.2	5.37	0.609	29.70	26.73
D10	35.4	5.84	0.608	30.23	27.21

Tablo 8.3. Keçiboynuzu pekmezi örneklerinin analiz edilen HMF, pH, su aktivitesi, glikoz ve fruktoz miktarları.

Örnek No	HMF (mg/kg)	pH	Su Aktivitesi (a _w)	Glikoz Miktarı (%)	Fruktoz Miktarı (%)
K1	14.1	5.51	0.585	20.47	21.31
K2	15.3	5.52	0.599	18.72	17.99
K3	74.1	5.18	0.603	20.09	18.38
K4	11.5	5.81	0.598	18.95	20.53
K5	17.7	5.50	0.598	20.44	19.64
K6	31.8	5.45	0.595	18.68	19.46
K7	16.1	5.48	0.610	20.33	19.55
K8	31.9	5.19	0.595	20.67	19.87
K9	16.4	5.44	0.609	21.03	20.22
K10	13.1	5.66	0.588	19.79	19.88

Tablo 8.4. Üzüm pekmezi örneklerinin analiz edilen mineral miktarları.

Örnek No	Demir (mg/kg)	Bakır (mg/kg)	Çinko (mg/kg)	Potasyum (mg/kg)	Kalsiyum (mg/kg)	Sodyum (mg/kg)	Magnezyum (mg/kg)	Fosfor (mg/kg)
U1	31.61	0.49	1.22	4010	718	2583	306	21.54
U2	36.21	0.80	1.90	5276	523	3464	341	45.78
U3	28.86	0.98	1.82	8337	807	3420	593	21.11
U4	28.48	1.17	3.16	8993	239	3422	555	19.98
U5	25.70	1.12	2.33	8539	1259	2617	861	10.69
U6	28.05	0.79	3.72	4210	488	2759	379	54.41
U7	27.11	0.55	1.60	8828	1154	1805	730	38.14
U8	17.29	0.77	1.11	4553	392	2254	240	26.55
U9	26.62	1.56	1.36	8017	1038	2367	610	68.11
U10	37.31	0.33	0.39	2746	1415	1280	389	21.25

Tablo 8.5. Dut pekmezi örneklerinin analiz edilen mineral miktarları.

Örnek No	Demir (mg/kg)	Bakır (mg/kg)	Çinko (mg/kg)	Potasyum (mg/kg)	Kalsiyum (mg/kg)	Sodyum (mg/kg)	Magnezyum (mg/kg)	Fosfor (mg/kg)
D1	48.25	0.63	1.30	6040	827	3420	372	125.66
D2	36.28	0.54	1.58	5482	653	3033	345	141.32
D3	57.17	0.55	2.50	10835	2626	1326	634	215.81
D4	55.84	0.33	2.96	7366	904	2019	479	355.98
D5	31.88	0.89	2.98	10505	1090	1585	667	401.83
D6	27.50	0.78	2.77	5768	526	2236	393	98.10
D7	64.74	0.27	2.61	11155	1291	2194	800	347.49
D8	40.58	0.45	2.32	11920	1338	2320	771	648.21
D9	59.74	0.72	1.70	9213	2778	885	668	341.05
D10	38.15	0.77	1.37	4695	1437	2871	459	596.56

Tablo 8.6. Keçiboyunu pekmezi örneklerinin analiz edilen mineral miktarları.

Örnek No	Demir (mg/kg)	Bakır (mg/kg)	Çinko (mg/kg)	Potasyum (mg/kg)	Kalsiyum (mg/kg)	Sodyum (mg/kg)	Magnezyum (mg/kg)	Fosfor (mg/kg)
K1	28.86	0.37	1.50	12660	623	977	502	607.54
K2	31.72	0.41	1.42	7768	845	2307	369	265.73
K3	18.76	0.63	1.60	14060	1099	342	592	674.18
K4	15.56	0.44	1.21	7643	454	1054	302	389.29
K5	15.74	0.80	1.99	14060	872	216	601	148.56
K6	14.54	0.39	2.38	12900	874	867	571	814.10
K7	23.77	0.27	3.92	11570	924	851	569	648.95
K8	23.16	1.20	2.07	12640	1324	538	672	862.14
K9	17.41	0.88	1.17	13605	1020	136	595	594.11
K10	19.89	1.07	1.24	5809	576	2977	259	772.19

